

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2006-030603

(43)Date of publication of application : 02.02.2006

(51)Int.Cl. *G03F 7/11 (2006. 01)*
H01L 21/027 (2006. 01)

(21)Application number : 2004-209569 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.2004 (72)Inventor : INABE HARUKI
KANNA SHINICHI
KANDA HIROMI

(54) PROTECTIVE FILM FORMING COMPOSITION FOR LIQUID IMMERSION EXPOSURE, AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new protective film forming composition for forming a protective film which can be stripped with a developing solution in liquid immersion exposure, which shows excellent coating uniformity on a resist film, which reduces the number of particles produced after storage with time and which can improve the sensitivity of an underlayer resist composition.

SOLUTION: This protective film forming composition contains (A) a resin insoluble in water and soluble in alkali, and (B) a solvent, and also contains metal impurities of ≤ 100 ppb. This pattern forming method is carried out by using the composition.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-30603

(P2006-30603A)

(43) 公開日 平成18年2月2日 (2006. 2. 2)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 501	2H025
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 575	5F046
	H01L 21/30 515D	
	H01L 21/30 514E	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2004-209569 (P2004-209569)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成16年7月16日 (2004. 7. 16)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100105647
			弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343
			弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液浸露光用保護膜形成組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 液浸露光における現像液で剥離でき、なおかつレジスト膜上における均一塗布性に優れ、経時保存後のパーティクル発生数が軽減され、更には下層のレジスト組成物の感度を向上させうる、新規な保護膜を形成しうる保護膜形成組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 水不溶性かつアルカリ可溶性である樹脂、および (B) 溶剤を含有し、且つ金属不純物の含有量が100ppb以下であることを特徴とする液浸露光用保護膜形成組成物、およびそれを用いたパターン形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 水不溶性かつアルカリ可溶性である樹脂、および (B) 溶剤を含有し、且つ金属不純物の含有量が 100 ppb 以下であることを特徴とする液浸露光用保護膜形成組成物。

【請求項 2】

鉄の含有量が 20 ppb 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の液浸露光用保護膜形成組成物。

【請求項 3】

更に、(C) 界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液浸露光用保護膜形成組成物。

10

【請求項 4】

(B) 溶剤が、少なくとも 2 種の異なる化合物からなる混合溶剤であることを含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の液浸露光用保護膜形成組成物。

【請求項 5】

(A) 樹脂に含有される残留単量体が 5 重量% 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の液浸露光用保護膜形成組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 に記載の液浸露光用保護膜形成組成物の製造方法に於いて、(A) 樹脂を含む溶液をイオン交換フィルターにより濾過する工程を含むことを特徴とする、液浸露光用保護膜形成組成物の製造方法。

20

【請求項 7】

基板上にレジスト膜を形成し、該レジスト膜上に請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の保護膜形成組成物により保護膜を形成し、該レジスト膜を液浸露光し、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトアプリケーションのリソグラフィ工程に使用される保護膜形成組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。特に波長が 300 nm 以下の遠紫外線光を光源とする液浸式投影露光装置で露光するために好適な保護膜形成組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数 (高 NA) 化が進み、現在では 193 nm 波長を有する ArF エキシマレーザーを光源とする NA0.84 の露光機が開発されている。これらは一般によく知れている様に次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda / \text{NA})$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot \lambda / \text{NA}^2$$

40

ここで λ は露光光源の波長、NA は投影レンズの開口数、 k_1 及び k_2 はプロセスに関する係数である。

【0003】

更なる波長の短波化による高解像力化のために 157 nm の波長を有する F₂ エキシマレーザーを光源とする露光機が検討されているが、短波長化のために露光装置に使用するレンズ素材とレジストに使用する素材が非常に限定されるため、装置や素材の製造コストや品質安定化が非常に困難であり、要求される期間内に十分な性能と安定性を有する露光装置及びレジストが間に合わない可能性が出てきている。

【0004】

光学顕微鏡において解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈

50

折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法が知られている。

この「液浸の効果」は λ_0 を露光光の空気中での波長とし、 n を空気に対する液浸液の屈折率、 θ を光線の収束半角とし $NA_0 = \sin \theta$ とすると、液浸した場合、前述の解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

$$(\text{焦点深度}) = \pm k_2 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0^2$$

すなわち、液浸の効果は波長が $1/n$ の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じ NA の投影光学系の場合、液浸により、焦点深度を n 倍にすることができる。

これは、あらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

10

【0005】

この効果を半導体素子の微細パターンの転写に応用した装置例としては、特許文献1（特公昭57-153433号公報）、特許文献2（特開平7-220990号公報）等があるが、液浸露光技術に適するレジストに関しては論じてはいない。

特許文献3（特開平10-303114号公報）には、液浸液の屈折率変化が露光機の波面収差による投影像の劣化を引き起こすため液浸液の屈折率制御が重要であることが指摘され、液浸液の屈折率の温度係数がある範囲に制御することや、好適な液浸液として、表面張力を下げる、または、界面活性度を増加させるような添加剤を添加した水が開示されている。しかしながら、添加剤の開示や液浸露光技術に適するレジストに関してはやはり論じてはいない。

20

【0006】

最近の液浸露光技術進捗が非特許文献1（SPIE Proc 4688, 11(2002)）、非特許文献2（J. Vac. Sci. Technol. B, 17(1999)）等で報告されている。ArFエキシマレーザーを光源とする場合は、取り扱い安全性と193nmにおける透過率と屈折率の観点で純水（193nmにおける屈折率1.44）が液浸液として最も有望であると考えられている。

F₂エキシマレーザーを光源とする場合は、157nmにおける透過率と屈折率のバランスからフッ素を含有する溶液が検討されているが、環境安全性の観点や屈折率の点で十分な物は未だ見出されていない。液浸の効果の度合いとレジストの完成度から液浸露光技術はArF露光機に最も早く搭載されると考えられている。

30

【0007】

KrFエキシマレーザー（248nm）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のバーク（PEB：Post Exposure Bake）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

液浸露光においては、レジスト膜と光学レンズの間を浸漬液（液浸液ともいう）で満たした状態で、フォトマスクを通して露光し、フォトマスクのパターンをレジスト膜に転写する。このとき、液浸液がレジスト膜内部に浸透することにより、結像しなくなる場合がある（非特許文献3）。また、レジスト膜中から液浸液へ有機物等が溶出することにより、液浸液中に不純物が混入し、レンズや露光装置を汚染するため、露光の妨げになることが予想される。

40

【0008】

このような問題を回避する解決策として、レジスト膜とレンズの間に保護膜（以下、「トップコート」あるいは「オーバーコート」ともいう）を設けて、レジストと水が直接触れ合わないようにするという方法が知られている（たとえば非特許文献3）。

トップコートに用いられる素材としてどのようなものが良いか未だ明確になっていないが、本発明者らが検討を行った所、トップコートの素材によっては、レジスト膜上における塗布均一性が悪く、また経時保存後にパーティクルの発生が起こることがあり、改良が必要であった。また、下層のレジスト膜の感度についても改良の余地があった。

50

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特公昭 5 7 - 1 5 3 4 3 3 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 2 2 0 9 9 0 号公報

【特許文献 3】特開平 1 0 - 3 0 3 1 1 4 号公報

【非特許文献 1】国際光工学会紀要(Proc. SPIE), 2002年, 第 4688 巻, 第 11 頁

【非特許文献 2】J.Vac.Sci.Tecnol.B, 17 (1999)

【非特許文献 3】日経マイクロデバイス、2 0 0 4 年、4 月号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

10

本発明の目的は、液浸露光による微細パターン形成プロセスにおける現像工程で剥離が可能であり、なおかつレジスト膜上における均一塗布性に優れ、経時保存後のパーティクル発生数が軽減され、更には下層のレジスト組成物の感度を向上させうる、新規な保護膜形成組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明は、下記構成の保護膜形成組成物及びそれを用いたパターン形成方法であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

【 0 0 1 2 】

(1) (A) 水不溶性かつアルカリ可溶性である樹脂、および (B) 溶剤を含有しており、且つ金属不純物の含有量が 1 0 0 p p b 以下であることを特徴とする、液浸露光用保護膜形成組成物。 20

(2) 鉄の含有量が 2 0 p p b 以下であることを特徴とする上記 (1) に記載の液浸露光用保護膜形成組成物。

(3) 更に (C) 界面活性剤を含有することを特徴とする、上記 (1) もしくは (2) に記載の液浸露光用保護膜形成組成物。

(4) (B) 溶剤が、少なくとも 2 種の異なる化合物からなる混合溶剤であることを含有することを特徴とする、上記 (1) ~ (3) の何れかに記載の液浸露光用保護膜形成組成物。

(5) (A) 樹脂に含有される残留単量体が 5 重量%以下であることを特徴とする、上記 (1) ~ (4) の何れかに記載の液浸露光用保護膜形成組成物。 30

(6) 上記 (1) ~ (5) に記載の液浸露光用保護膜形成組成物の製造方法に於いて、(A) 樹脂を含む溶液をイオン交換フィルターにより濾過する工程を含むことを特徴とする、液浸露光用保護膜形成組成物の製造方法。

(7) 基板上にレジスト膜を形成し、該レジスト膜上に上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の保護膜形成組成物により保護膜を形成し、該レジスト膜を液浸露光し、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によって、液浸露光時におけるプロセス工程を複雑にすることなくレジスト膜内部への液浸液の浸透（特に A r F 液浸リソグラフィーにおいては水の浸透）およびレジスト膜成分の液浸液への溶出を防ぐのみならず、レジスト膜上における塗布均一性に優れ、経時保存後のパーティクル発生量を低減し、更には下層のレジストの感度を向上させ得る液浸露光用保護膜形成組成物を提供することが可能となる。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

〔 1 〕 水不溶性かつアルカリ可溶性である樹脂 (A)

本発明の液浸露光用保護膜形成組成物は、水不溶性かつアルカリ可溶性である樹脂 (以 50

下、樹脂（Ａ）ともいう）を含有する。

【００１６】

水不溶性の樹脂（Ａ）を含有する保護膜がレジスト膜と液浸液の間に介在することにより、液浸液がレジスト膜内部に浸透することを防ぎ、かつ、レジスト成分が液浸液中に溶出することを防ぐため、液浸露光によるパターン形成において、適切なパターンが得られる。

また、樹脂（Ａ）がアルカリ可溶性であることで、保護膜の剥離工程を別段設けることなく、アルカリ現像にて容易に保護膜を溶解除去することが可能となる。

【００１７】

ここで、「水不溶性」とは、樹脂を溶剤に溶解した溶液をシリコンウェハー上に塗布、乾燥後、純水に２３℃で１０分間浸漬、乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚が減少しない性質をいう。

10

【００１８】

また、「アルカリ可溶性」とは、レジストによるパターン形成において現像に用いられるアルカリ現像液に対して可溶であることを意味し、樹脂を溶剤に溶解した溶液をシリコンウェハー上に塗布、乾燥した膜を、２３℃で２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像液で処理したときに、１ｎｍ／秒以上の溶解速度で溶解して膜厚がゼロになる性質をいう。

【００１９】

樹脂（Ａ）を構成するモノマー単位は特に限定されないが、アルカリ可溶性向上の点から、樹脂（Ａ）を構成するモノマーの pK_a が１４未満、好ましくは０～１３、最も好ましくは４～１１である、酸基を有するモノマー（以下、酸性モノマーともいう）が少なくとも１種含まれることが好ましい。

20

酸解離定数 pK_a は、化学便覧（ＩＩ）（改訂４版、１９９３年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、モノマーの pK_a の値は、無限希釈溶媒を用いて２５℃で測定した値を示す。

【００２０】

酸性モノマーに含有される酸基は特に限定されないが、例えば、カルボン酸基、アンモニウム塩、フェノール性水酸基、スルホンアミド基、活性メチレン基、フルオロアルコール基等などが好ましい。

30

【００２１】

これらの酸基の中でも、特にフルオロアルコール基を含むモノマーは、液浸液として純水を用いた場合に純水に対して撥水性を発現し、液浸露光時にウェハーを高速スキャンした場合に液浸液の追従性が良化しやすいため好ましい。フルオロアルコール基は少なくとも１つの水酸基が置換したフルオロアルキル基であり、炭素数１～１０個のものが好ましく、炭素数１～５個のものが更に好ましい。フルオロアルコール基の具体例としては、例えば、 $-CF_2OH$ 、 $-CH_2CF_2OH$ 、 $-CH_2CF_2CF_2OH$ 、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-CF_2CF(CF_3)OH$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、等を挙げることができる。フルオロアルコール基として特に好ましいのはヘキサフルオロイソプロパノール基である。

【００２２】

酸性モノマーは、酸基を１つだけ含んでいても２つ以上含んでいてもよい。該モノマーに由来する繰り返し単位は、繰り返し単位１つあたり２つ以上の酸基を有していることが好ましく、酸基を２～５個有することがより好ましく、酸基を２～３個有することが特に好ましい。

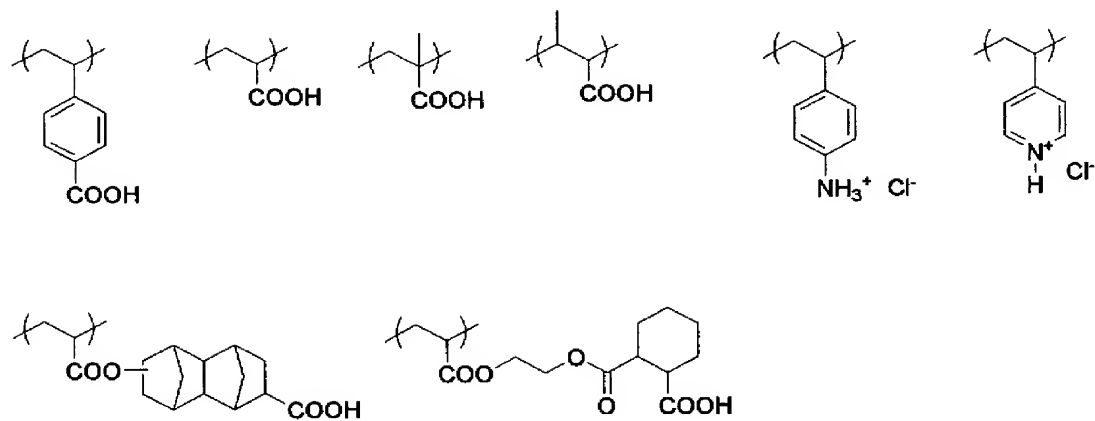
40

【００２３】

樹脂（Ａ）が含有する酸性モノマーに由来する繰り返し単位の、好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

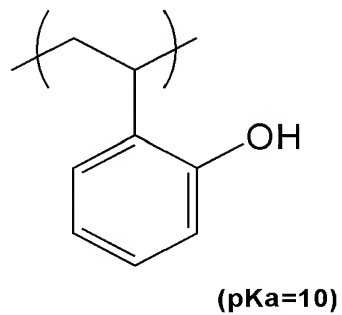
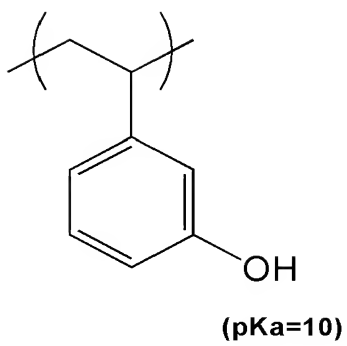
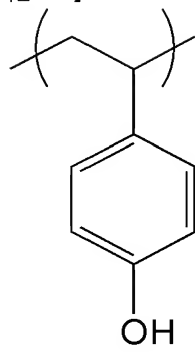
【００２４】

【化 1】

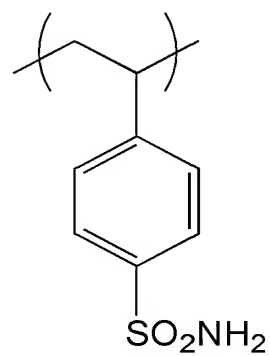
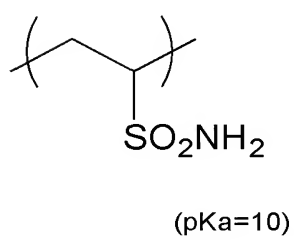
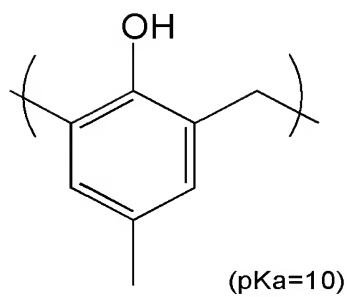


【 0 0 2 5 】

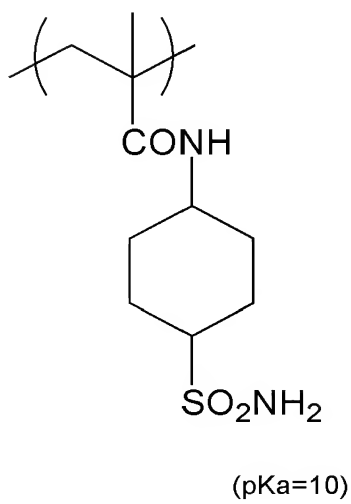
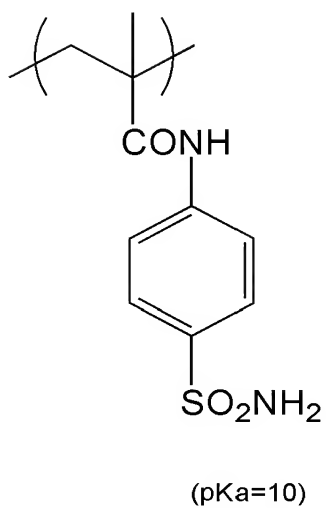
【化 2】



10



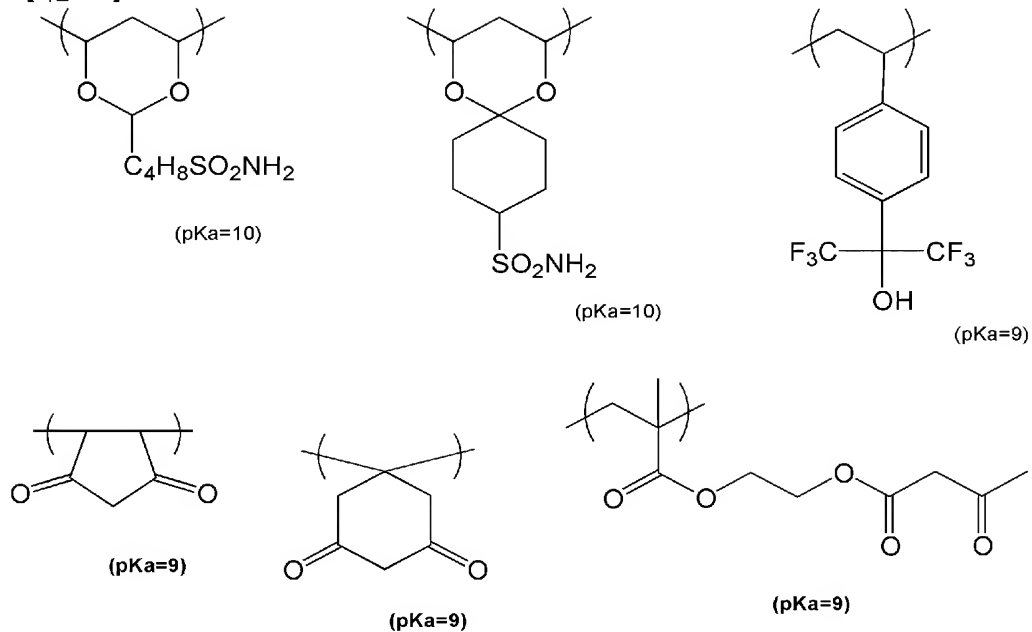
20



30

【 0 0 2 6 】

【化 3】

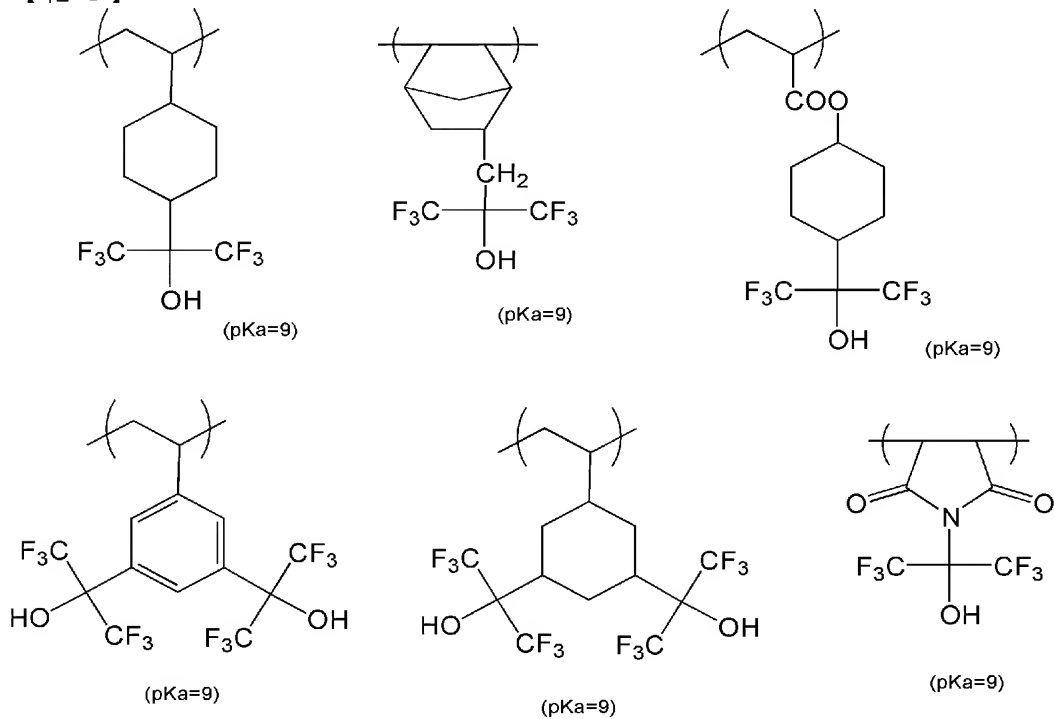


10

【 0 0 2 7 】

20

【化 4】



30

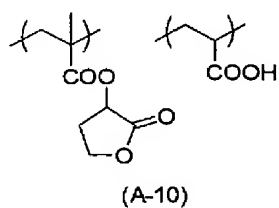
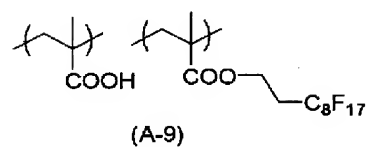
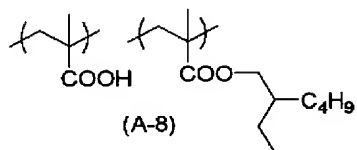
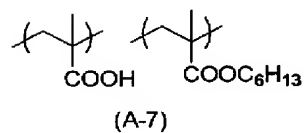
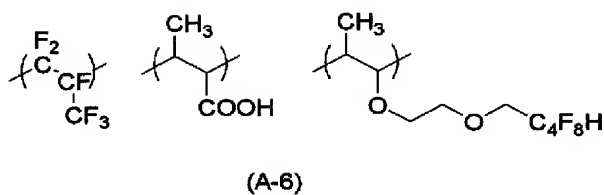
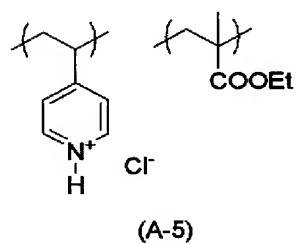
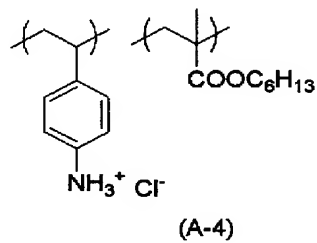
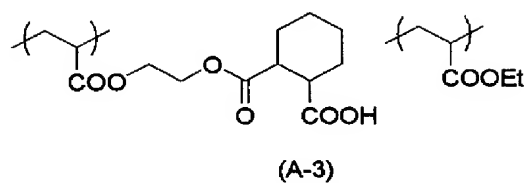
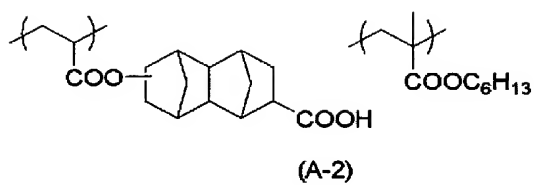
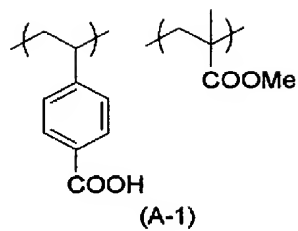
【 0 0 2 8 】

樹脂 (A) の好ましい具体例を以下に示す。尚、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

40

【化 5】



10

20

30

【 0 0 3 0 】

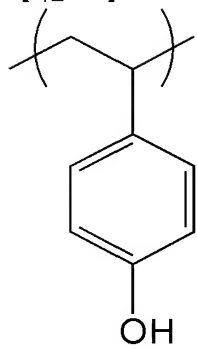
10

20

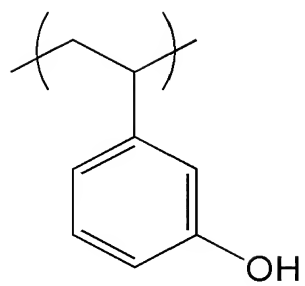
30

40

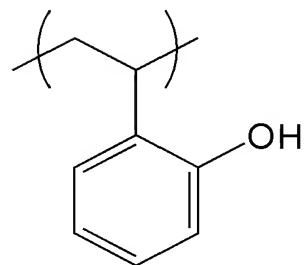
【化 6】



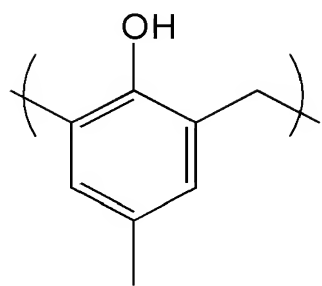
(A-1)



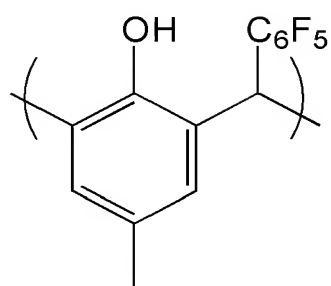
(A-2)



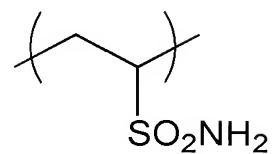
(A-3)



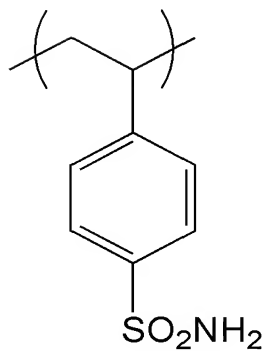
(A-4)



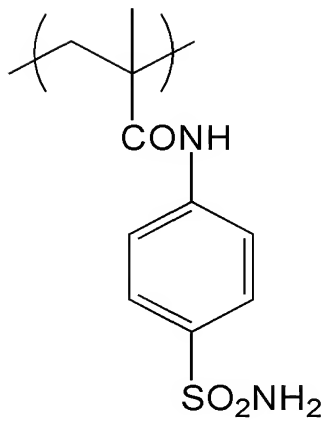
(A-5)



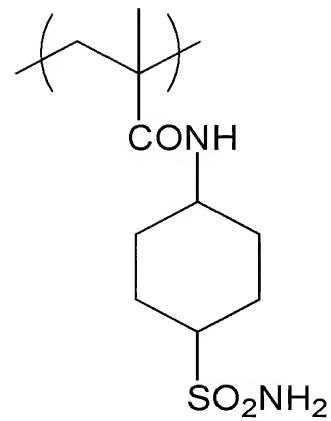
(A-6)



(A-7)



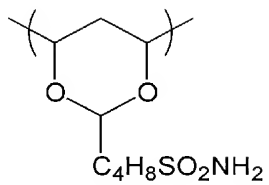
(A-8)



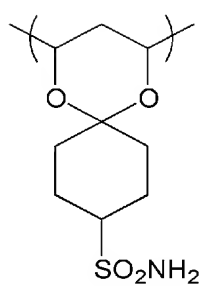
(A-9)

【 0 0 3 1 】

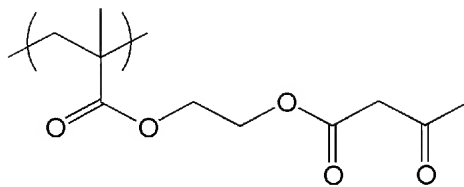
【化 7】



(A-10)

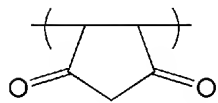


(A-11)

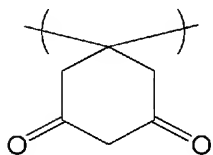


(A-12)

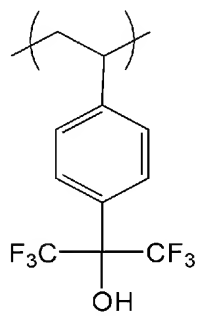
10



(A-13)



(A-14)

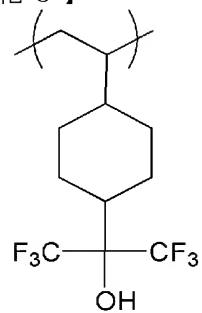


(A-15)

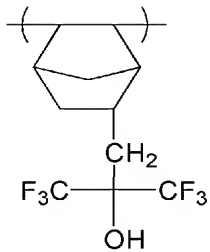
20

【 0 0 3 2 】

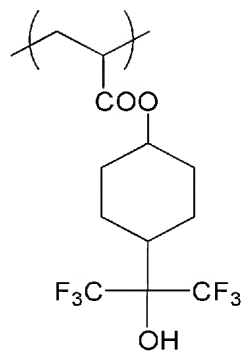
【化 8】



(A-16)

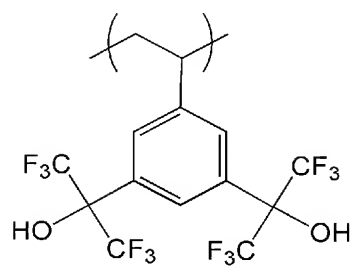


(A-17)

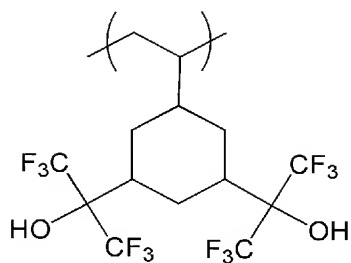


(A-18)

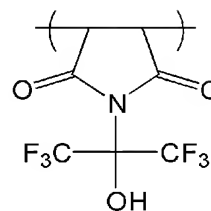
10



(A-19)

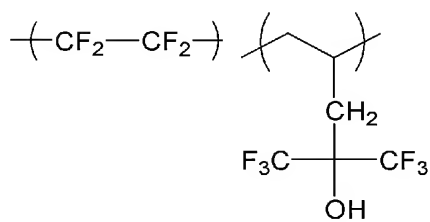


(A-20)

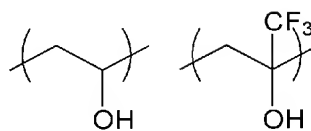


(A-21)

20



(A-22)

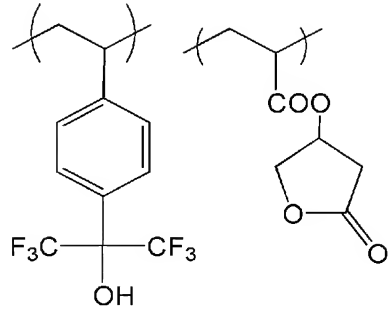


(A-23)

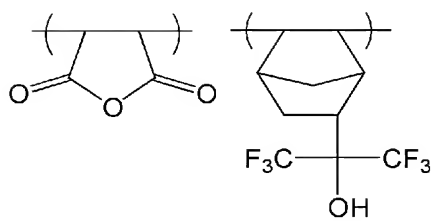
30

【 0 0 3 3 】

【化 9】

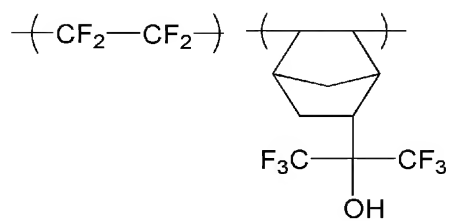


(A-24)



(A-25)

10

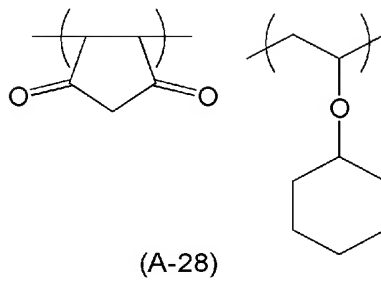
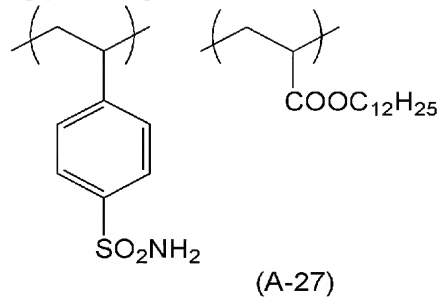


(A-26)

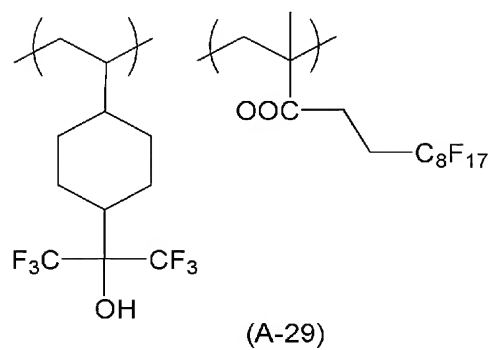
20

【 0 0 3 4 】

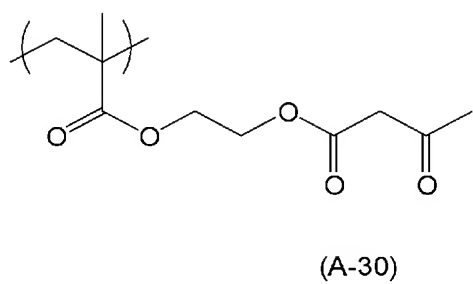
【化 10】



10



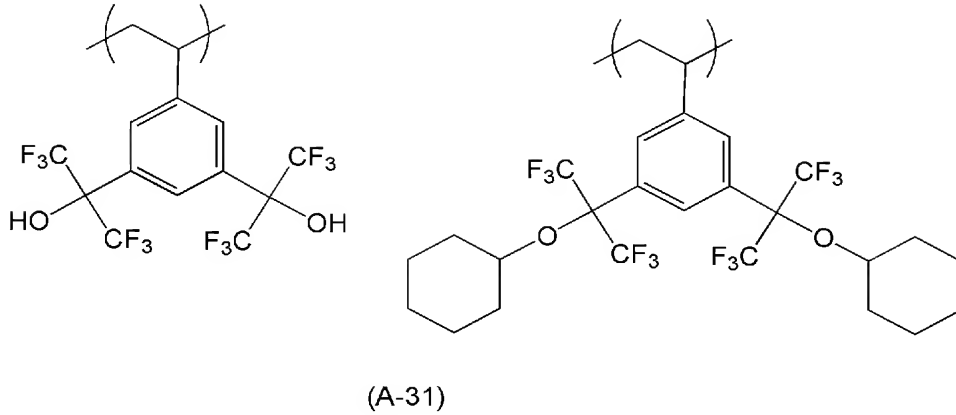
20



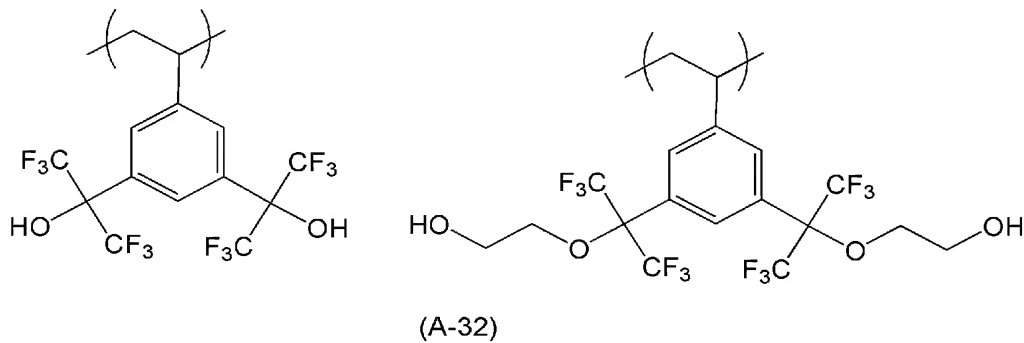
30

【 0 0 3 5 】

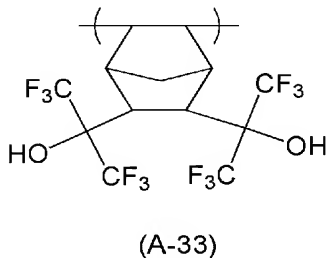
【化 1 1】



10



20



30

【 0 0 3 6 】

樹脂（Ａ）中に含有される酸性モノマーの割合は水に対する不溶性とアルカリ現像液に対する溶解性を両立できるように適宜設定される。

樹脂（Ａ）に含有される酸性モノマーが pK_a 8 未満の、比較的酸性度が強いものの場合には、樹脂（Ａ）の酸価が 1.0～5.0 となるよう含有させることが好ましく、2.0～4.5 となるよう含有させるのがより好ましい。

また、樹脂（Ａ）に含有される酸性モノマーが pK_a 8 以上の、比較的酸性度が弱いもの場合には、樹脂（Ａ）の酸価が 3.0～7.0 となるよう含有させることが好ましく、3.5～5.5 となるよう含有させるのがより好ましい。

40

また、樹脂（Ａ）を構成する酸性モノマーユニットとして、 pK_a 8 未満の比較的酸性度が強いモノマーと、 pK_a 8 以上の、比較的酸性度が弱いモノマーとを両方含んでも良い。この場合、樹脂（Ａ）の酸価が 2.0～5.0 となるよう適宜調整することが好ましく、2.5～4.5 とすることがより好ましい。

【 0 0 3 7 】

樹脂（Ａ）は、上記酸性モノマーに由来する繰り返し構造単位以外に、他の繰り返し構造単位を含有することができる。他の繰り返し構造単位を形成する単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド

50

類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0038】

樹脂(A)は、露光時に光が保護膜を通してレジスト膜に到達するため、使用する露光光源において透明であることが好ましい。ArF液浸露光に使用する場合は、ArF光への透明性の点から樹脂(A)は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0039】

樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。

例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は通常20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は通常10℃~150℃であり、好ましくは30℃~120℃、さらに好ましくは50~100℃である。

10

20

【0040】

また、樹脂(A)は、前記ラジカル重合に限らず、様々な方法で合成することができる。ラジカル重合のほか、たとえば、カチオン重合、アニオン重合、付加重合、環化重合、重付加、重縮合、付加縮合などによっても合成できる。

その他、市販の各種樹脂も利用可能である。

【0041】

上記繰り返し構造単位は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、本発明において、樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

30

【0042】

樹脂(A)の重量平均分子量は、ガスパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000以上であり、より好ましくは1,000~200,000であり、更に好ましくは3000~20000である。

樹脂(A)中、残留単量体は5質量%以下であることが溶出物阻止の点などから好ましい。より好ましくは、残留単量体は3質量%以下である。樹脂(A)中に含有される残留単量体は、ゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)ガスクロマトグラフィー(GC)などの分析手段で低了することが可能である。

樹脂(A)中の残留単量体の量を上記範囲とすることは、たとえば、合成語の樹脂(A)を残留単量体が良く溶解する溶媒中で再結晶化させたり、シリカゲルカラム・アルミナカラムを通すことによって行うことができる。

40

【0043】

分子量分布(Mw/Mn、分散度ともいう)は通常1~5であり、好ましくは1~4、更に好ましくは1~3の範囲のものが使用される。

【0044】

本発明の保護膜形成組成物において、樹脂(A)の配合量は、保護膜形成組成物の全固形分中60~100質量%であることが好ましく、より好ましくは70~100質量%である。

【0045】

また、通常、溶剤を含有し、さらに必要に応じ、界面活性剤およびその他の成分を含有

50

することができる。以下にこれら各成分について説明する。

【0046】

〔2〕溶剤（B）

本発明の液浸露光用保護膜形成組成物は、通常、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して調製する。溶剤は、レジストとの混和を避けるため、レジストで使用する有機溶剤とは異なることが好ましい。また、液浸液への溶出防止の観点からは、非水溶性であることが好ましい。また、沸点100℃～200℃の溶剤が好ましい。

【0047】

使用しうる溶剤としては、例えば下記のものがあげられる。

・ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、p-メンタン、デカリン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセン、シクロペンタン、ジペンテン、ナフタレン、ジメチルナフタレン、シメン、テトラリン、ピフェニル、メシチレン等の炭化水素系溶剤；

・塩化メチレン、塩化ヘキシル、クロロベンゼン、ブromoベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶剤；

・アミルアルコール、イソアミルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、3-ヘプタノール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ノナノール、ネオペンチルアルコール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のアルコール；

・アセトニトリル、イソプロパノールアミン、エチルヘキシルアミン、N-エチルモルホリン、ジイソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ジ-n-ブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリプロピルアミン等の含窒素溶剤；

・蟻酸、酢酸、酪酸、イソ酪酸、イタコン酸、プロピオン酸等のカルボン酸系溶剤；

・無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イタコン酸等の酸無水物系溶剤；

【0048】

・1,4-ジフルオロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロジフルオロエタン、テトラフルオロプロパノール、トリフルオロアセト酢酸エチル、パーフルオロヘプタン、ヘキサフルオロイソプロパノール、パーフルオロブチルエタノール、ペンタフルオロプロパノール、ヘキサフルオロベンゼン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロポリエーテル類、フルオロフェノール類等のフッ素系溶剤；

・その他、アニソール、ジオキサン、ジオキソラン、ジブチルエーテル、エチル-n-ブチルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-ブチルケトン、エチレングリコール、ジグリシジルエーテル、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチrolラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、メトキシブタノール、テトラヒドロフラン、エチルエトキシプロピオネート、酢酸ブチル、N,N-ジメチルアセトアミド。

【0049】

本発明の保護膜形成組成物において用いられる溶剤は、複数を混合して混合溶剤として用いることで、本発明の効果をより優れたものとする上で好ましい。混合溶剤としては、特に限定されないが、炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素溶剤、含フッ素無極性溶剤のような無極性溶剤に対して、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、含窒素溶剤、カルボン酸系溶剤、酸無水物系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤のような極性溶剤を加えた混

10

20

30

40

50

合溶剤が好ましい。

【0050】

無極性溶剤としては、たとえば、下記のものが好ましい。

- ・炭化水素系溶剤：ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、p-メンタン、デカリン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセン、シクロペンタン、ジペンテン、ナフタレン、ジメチルナフタレン、シメン、テトラリン、ビフェニル、メシチレン等。
- ・ハロゲン化炭化水素溶剤：クロロホルム、塩化ヘキシル、エチレンジクロリド、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン等。
- ・含フッ素無極性溶剤：1,4-ジフルオロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロジフルオロエタン、パーフルオロヘプタン、ヘキサフルオロベンゼン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン等。

10

【0051】

極性溶剤としては、たとえば、下記のものが好ましい。

- ・アルコール系溶剤：アミルアルコール、イソアミルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、3-ヘプタノール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ノナノール、ネオペンチルアルコール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラフルオロプロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、パーフルオロブチルエタノール、ペンタフルオロプロパノール、フルオロフェノール等。
- ・エーテル系溶剤：アニソール、ジオキサン、ジオキソラン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等。
- ・含窒素溶剤：アセトニトリル、イソプロパノールアミン、エチルヘキシルアミン、N-エチルモルホリン、ジイソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ジ-n-ブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリプロピルアミン等。
- ・カルボン酸系溶剤：蟻酸、酢酸、酪酸、イソ酪酸、イタコン酸、プロピオン酸等。
- ・酸無水物系溶剤：無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イタコン酸等。
- ・エステル系溶剤：酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、γ-ブチロラクトン等。
- ・ケトン系溶剤：エチル-n-ブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-ブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、メチルエチルケトン等。
- ・その他の極性溶剤：エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、メトキシブタノール、エチルエトキシプロピオネート、N,N-ジメチルアセトアミド等。

20

30

【0052】

上述の極性溶剤、無極性溶剤の組み合わせは特に限定されないが、特に無極性溶剤として上記の炭化水素系溶剤や含フッ素無極性溶剤を使用し、極性溶剤として上記のアルコール系溶剤を使用する組み合わせが好ましい。

40

【0053】

混合溶剤における溶剤の混合比率は、質量比で、無極性溶剤：極性溶剤で95：5～40：60が好ましく、より好ましくは90：10～50：50、さらに好ましくは85：15～60：40である。

【0054】

〔3〕界面活性剤

本発明の保護膜形成組成物は、更に界面活性剤を含有することができる。界面活性剤と

50

しては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは２種以上を含有することがより好ましい。上記界面活性剤を含有することにより、 250 nm 以下、特に 220 nm 以下の露光光源の使用時に、感度、解像度、密着性、現像欠陥の抑制などの性能向上、特に塗布均一性の向上に寄与する。

【００５５】

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭６２－３６６６３号公報、特開昭６１－２２６７４６号公報、特開昭６１－２２６７４５号公報、特開昭６２－１７０９５０号公報、特開昭６３－３４５４０号公報、特開平７－２３０１６５号公報、特開平８－６２８３４号公報、特開平９－５４４３２号公報、特開平９－５９８８号公報、特開２００２－２７７８６２号公報、米国特許第５４０５７２０号明細書、同５３６０６９２号明細書、同５５２９８８１号明細書、同５２９６３３０号明細書、同５４３６０９８号明細書、同５５７６１４３号明細書、同５２９４５１１号明細書、同５８２４４５１号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

10

【００５６】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、（新秋田化成（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１（住友スリーエム（株）製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｒ０８（大日本インキ化学工業（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

20

【００５７】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は２元共重合体ばかりでなく、異なる２種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる２種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した３元系以上の共重合体でもよい。

30

40

【００５８】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックＦ１７８、Ｆ－４７０、Ｆ－４７３、Ｆ－４７５、Ｆ－４７６、Ｆ－４７２（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を

50

有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体などを挙げることができる。

【0059】

また、本発明では、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

10

【0060】

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

20

【0061】

界面活性剤の使用量は、液浸露光用保護膜形成組成物の全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0062】

〔4〕保護膜

本発明の液浸露光用保護膜形成組成物は、レジスト膜上に塗布されるなどして保護膜を形成し、レジスト膜内部への液浸液の浸透、および、レジスト膜成分の液浸液への溶出を防ぐものである。

【0063】

本発明の液浸露光用保護膜形成組成物（以下、トップコート組成物とも呼ぶ）は、当該組成物中に含まれる金属不純物の含有量が100ppb以下であることを特徴とする。保護膜形成組成物中に含まれうる金属不純物としては、Na、K、Ca、Fe、Mg、Mn、Pd、Ni、Zn、Pt、Ag、Cu等が挙げられるが、これらの中でも特に、鉄（Fe）の含有量を20ppb以下に抑えることがより好ましい。

30

【0064】

保護膜形成組成物中の金属不純物の含有量を低減した場合に塗布均一性が良化するのとは、保護膜形成組成物中の金属不純物が核となってスピン塗布の際にストリーション等の塗布ムラを発生するのを防ぐためである、と推定される。保護膜形成組成物中の金属不純物の含有量を低減した場合、パーティクル発生数を低減できるのは、経時変化に伴い金属不純物を核として樹脂が溶剤中で凝集するのが低減されるためである、と推定される。

40

【0065】

また保護膜形成組成物中の金属不純物の含有量を低減した場合に下層のレジスト感度向上につながる原因については明確では無いが、高エネルギーの光子照射下でトップコート組成物中の鉄をはじめとする金属不純物が存在した場合に、下層のレジスト表面と何らかの化学的相互作用をしてレジストのネガ化反応が促進されてしまうのを防止する効果があるのではないかと考えられる。

【0066】

保護膜形成組成物中に含まれる金属不純物の含有量を100ppb以下とする方法としては、例えば、水に不溶でありアルカリ現像液に可溶である樹脂（A）を溶剤に溶解させて溶液とし、イオン交換フィルターにより濾過する方法を挙げることができる。その他、

50

使用する材料の純度向上、分液洗浄、酸性イオン交換樹脂又はキレート樹脂での処理等が知られている。よって、本発明の液浸露光用保護膜形成組成物の製造方法として、例えば、樹脂（Ａ）を含む溶液をイオン交換フィルターにより濾過する工程、次いで溶液に必要な応じて界面活性剤等を加えて混合液を調製する工程、次いで混合液を不溶コロイド除去フィルターにより濾過する工程を含む保護膜形成組成物の製造方法があげられる。

【００６７】

本発明に於いて使用し得るイオン交換フィルターとしては、イオン交換基がポリエチレン製多孔膜若しくはポリプロピレン製多孔膜に固定された陽イオン交換型フィルターが好ましく、例えば、イオンクリーン（日本ポール社製）、イオンクリーンＡＱ（日本ポール社製）等を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

10

イオン交換フィルターによる濾過速度は、 $500 \sim 10000 \text{ cc} / \text{min} / \text{m}^2$ とすることが好ましい。

【００６８】

本発明に於いて使用し得る不溶コロイド除去フィルターとしては、合成樹脂製フィルターが好ましく、例えば、マイクロリス・オブチマイザーＤＥＶ－１６／４０（マイクロリス社製ポリエチレンフィルター）、マイクロガードミニケム（マイクロリス社製ポリエチレンフィルター）、エンフロン（日本ポール社製ポリテトラフルオロエチレンフィルター）、ウルチポアＮ６６（日本ポール社製ナイロン６６フィルター）、ゼータプラス（キュノ社製セルローズフィルター）、エレクトロポアＩＩ（キュノ社製ナイロン６６フィルター）等を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、光酸発生剤等のイオン性化合物を添加した後に濾過工程を行う場合には、不溶コロイド除去フィルターは、イオン交換能をもたないものであることが好ましい。

20

【００６９】

イオン交換型フィルター及び不溶コロイド除去フィルターの孔径は、いずれも $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【００７０】

本発明の保護膜形成組成物をレジスト上に塗布する手段は適用するプロセスにあわせて適宜設定され、特に限定されるものではなく、スピコート等の手段を用いることができる。

保護膜は、露光光源に対して透明であることが好ましいという観点から、薄膜の方が好ましく、通常 $1 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ の厚さで形成される。具体的には、膜の露光光透過率が好ましくは $50\% \sim 80\%$ 、より好ましくは $60\% \sim 70\%$ となる膜厚であることが好ましい。露光光透過率は、樹脂の重合成分を調節するなどで調整できる。たとえば、樹脂が含有する芳香環の量を減らすことで、ＡｒＦ光の透過率を高めることができる。

30

また、保護膜からの溶出物により液浸液やレンズが汚染されることを防ぐため、保護膜からの溶出物が無いことが好ましい。保護膜は、溶出物を防ぐ点で、低分子量の化合物（たとえば分子量 1000 以下の化合物）の含量は少ない方が好ましい。

【００７１】

保護膜は、液浸液との親和性の観点から、液浸液の保護膜に対する接触角（ 23°C ）が $50^\circ \sim 80^\circ$ であることが好ましく、 $60^\circ \sim 80^\circ$ であることがより好ましい。接触角は酸基の量を調整したり、共重合成分の親疎水性を制御することで前記範囲に調整できる。

40

保護膜の屈折率は、解像性の観点からレジスト膜の屈折率に近いことが好ましい。屈折率の調整は、保護膜形成組成物の成分、とくに樹脂の組成、繰り返し単位の比率を制御することで行うことができる。

保護膜形成組成物は、保護膜を形成する際に均一に塗布できるものが好ましい。塗布性（塗布均一性）は、溶剤の種類や、界面活性剤等や他の添加剤を適宜選択し、その添加量を調整することで改善できる。

【００７２】

50

液浸露光用保護膜形成組成物は、レジスト膜上へ塗布して膜を形成するため、レジスト膜と混合しないものであることが好ましい。

【0073】

〔5〕パターン形成方法

本発明の液浸露光用保護膜形成組成物は、通常、上記の成分を溶剤に溶解し、基板上のレジスト膜上に塗布して用いる。

すなわち、液浸露光用レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により、任意の厚み（通常50～500nm）で塗布する。この際、基板上に適宜反射防止膜を設けた上でレジスト膜を形成することも好ましい。塗布後、スピンまたはベークにより乾燥し、レジスト膜を形成する。

10

さらに、レジスト組成物と同様に、レジスト膜上にスピナー、コーター等を用いて液浸露光用保護膜形成組成物を塗布、スピンまたはベークにより乾燥し、保護膜を形成する。

【0074】

ついでパターン形成のためマスクなどを通し、液浸液を介して露光（液浸露光）する。露光量は適宜設定できるが、通常1～100mJ/cm²である。露光後、好ましくはスピンまたは／かつベークを行い、現像、リンスを行い、パターンを得る。尚、本発明において、保護膜は、現像工程で現像液に溶解・剥離するため、別段剥離工程を設ける必要は無い。

露光後はベークを行うことが好ましく、ベーク温度は、通常30～300℃である。露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化の観点から、露光からベーク工程までの時間は短いほうがよい。

20

ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線等が挙げられる。

【0075】

使用することができる基板としては、通常のBareSi基板、SOG基板、あるいは、反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。

【0076】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-7115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

30

40

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0077】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

【0078】

50

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

10

水の電気抵抗は、18.3Mオーム・cm以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は、20ppb以下であることが望ましい。また、脱気処理をしてあることが望ましい。

【0079】

現像工程で用いるアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

20

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0080】

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

リンス液としては、純水、または純水に界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

30

【0081】

また、現像処理または、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

【0082】

本発明の保護膜を用いる液浸露光において、レジストは、特に限定されず、通常使用されているものの中から任意に選ぶことができ、ポジ型、ネガ型のいずれのものでもよい。

【0083】

レジストとしては、最近の超微細加工に適応し得る諸要求特性を充分備えたポジ型およびネガ型レジストが好適に使用でき、本発明では特に化学増幅型レジスト、更にはポジ型レジストが好ましく用いることができる。

40

【0084】

化学増幅型レジストとしては、光等の活性エネルギー線により酸を発生するいわゆる酸発生剤を用いるものが代表的なものとして挙げられる。例えば、ネガ型の化学増幅型レジストは、通常、ベースポリマー、光酸発生剤、架橋剤の3成分系のものが用いられる。そして、レジスト露光時、その露光部において、光照射により発生した酸が架橋反応を起させ、現像液に対する溶解性を低下させるよう作用する。一方、ポジ型の化学増幅型レジストは、通常、溶解抑止機能をもつ保護基でブロックされた部位をもつベースポリマーと光酸発生剤を含む2成分系のものと、ベースポリマー、酸発生剤、溶解抑止剤の3成分系のものとがある。そして、レジスト露光時、その露光部において、光照射により発生した酸がポリマーの保護基を外して現像液に対する溶解性を高めるように作用する。

50

【0085】

露光光源がA r Fエキシマレーザー（波長：193nm）である場合には、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶化する樹脂と光酸発生剤とを含む2成分系のものが好ましい。特に、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶化する樹脂は、単環または多環の脂環炭化水素構造を有するアクリルまたはメタクリル系樹脂であることが好ましく、ラクトン残基、アダマンタン残基を有することがさらに好ましい。

【0086】

尚、形成されたレジストパターンは導電性を有さないことが好ましいため、レジストは金属を含有しないことが好ましい。含有する金属量としては好ましくは100ppb以下、より好ましくは50ppb以下である。金属量は、使用する材料の純度向上や濾過等の通常

10

【実施例】

【0087】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0088】

<樹脂（1）の合成>

4-〔ビス（トリフルオロメチル）ヒドロキシメチル〕スチレン 8.11g（0.03モル）およびテトラヒドロ-5-オキソフラン-3-イル アクリレート 10.93g（0.07モル）をプロピレングリコールモノメチルエーテル250mlに溶解し、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業（株）製；商品名V-65）0.25gを加えた。この溶液を窒素気流下、70℃にて4時間攪拌した。その後、反応液をヘキサン1L中に激しく攪拌しながら投入。析出した樹脂をイオン交換水にて水洗し、濾別、真空下乾燥することにより、白色の樹脂15gを得た。GPC測定により、重量平均分子量（ポリスチレン標準）が4,800であり、樹脂中の残留単量体の含有割合が1%であることを確認した。

20

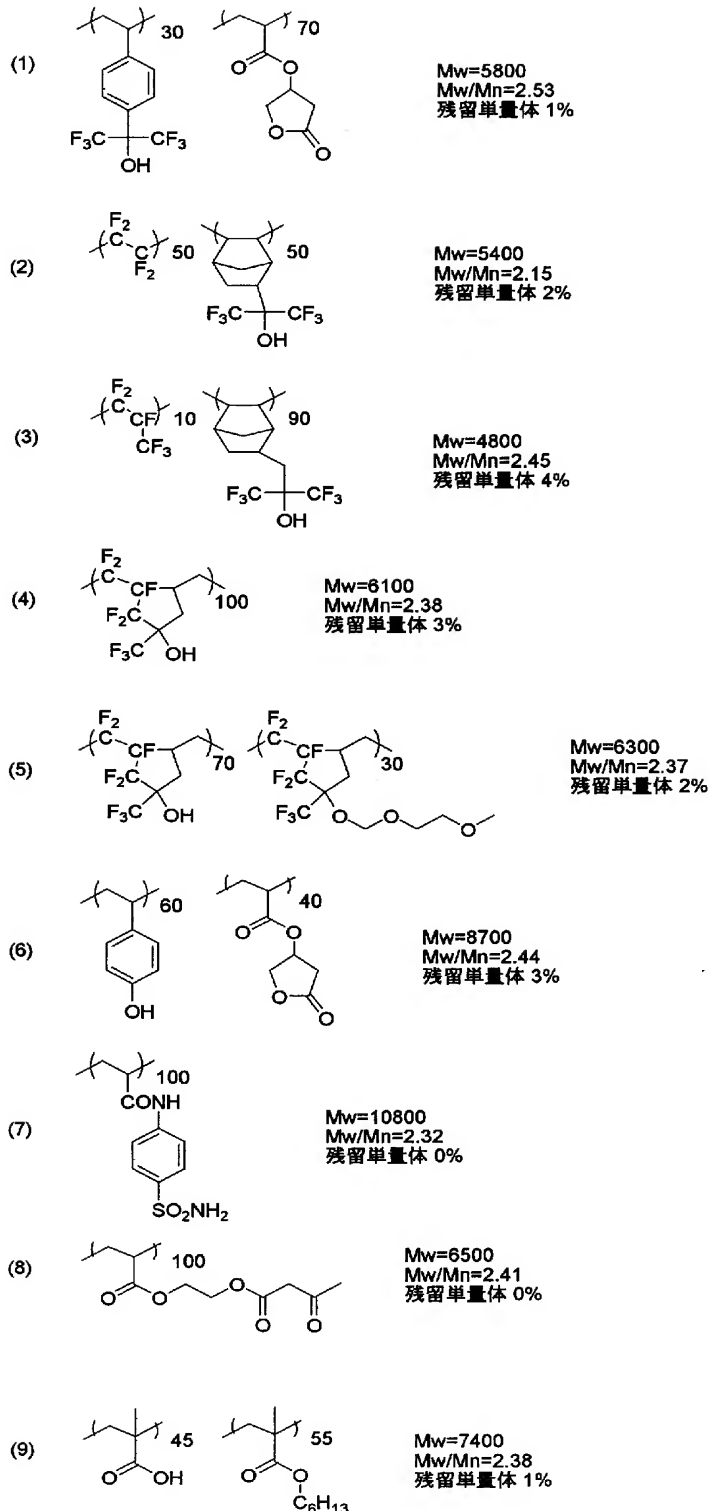
以下、同様にして樹脂（2）～（9）を得た。

以下に樹脂（1）～（9）の構造及び重量平均分子量、分散度、および残留単量体の含有割合をまとめて示す。

【0089】

30

【化 1 2】



10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

< 液浸露光用保護膜組成物の調整 >

下記表 1 に示すように、樹脂を溶剤に溶解させ、T C - 2、3、4 および 6 ~ 1 5 についてはイオン交換フィルター（日本ポール社製イオンクリーン、孔径 0.1 μm）による濾過を 2 回行い、T C - 1、5 については濾過を 1 回だけ行った。また T C - 1 6、1 7 についてはイオン交換フィルターによる濾過を行わなかった。続いて界面活性剤を加え、

ポリテトラフルオロエチレンフィルター（日本ポール社製エンフロン、孔径 $0.1\mu\text{m}$ ）で濾過し、固形分濃度 4.5 質量%とした保護膜形成組成物TC-1～17を調製した。

上述の手順で得られた保護膜形成組成物に含有される金属不純物の含有量（単位ppb）を偏光ゼーマン原子吸光分光光度計（日立製、Z-9000）を用いてNa、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Mnの7元素について測定を実施した。その結果も合わせて下記表1に示す。

【0091】

【表1】

表1

	樹脂 (2g)	溶剤 (質量%)	界面 活性剤 (5mg)	金属不純物含有量(ppb)							総計
				Na	K	Ca	Fe	Cu	Mg	Mn	
TC-1	(1)	SL-2(100)	なし	20	10	20	30	0	0	0	80
TC-2	(1)	SL-2(100)	なし	10	0	10	15	0	0	0	35
TC-3	(1)	SL-2(100)	W-2	10	0	10	15	0	0	0	35
TC-4	(1)	SL-1(20)+SL-2(80)	W-2	10	0	10	15	0	0	0	35
TC-5	(2)	SL-2(100)	なし	0	0	0	25	0	0	0	25
TC-6	(2)	SL-2(100)	なし	0	0	0	15	0	0	0	15
TC-7	(2)	SL-2(100)	W-1	0	0	0	15	0	0	0	15
TC-8	(2)	SL-1(10)+SL-2(90)	W-1	0	0	0	15	0	0	0	15
TC-9	(3)	SL-1(40)+SL-2(60)	W-1	30	0	0	20	0	0	0	50
TC-10	(4)	SL-1(40)+SL-2(60)	W-1	20	10	10	10	0	0	0	50
TC-11	(5)	SL-2(100)	W-2	20	0	0	20	0	0	0	40
TC-12	(6)	SL-1(100)	W-1	10	0	10	20	0	0	0	40
TC-13	(7)	SL-1(100)	W-1	10	10	0	10	0	0	0	30
TC-14	(8)	SL-1(30)+SL-2(70)	W-2	20	10	10	10	0	0	0	50
TC-15	(9)	SL-1(100)	W-1	10	0	20	20	0	10	0	60
TC-16	(1)	SL-1(100)	なし	210	60	60	110	10	20	30	500
TC-17	(2)	SL-2(100)	W-1	90	20	10	50	10	10	10	200

10

20

30

【0092】

表1における略号は次のとおりである。

W-1；メガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）

W-2；メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素およびシリコン系）

SL-1；2-エチルブタノール

SL-2；パーフルオロブチルテトラヒドロフラン

【0093】

実施例1～60及び比較例1～8

<経時保存後のパーティクル増加数>

上記表1に示す保護膜形成組成物について、調液直後（パーティクル初期値）と、 40°C で1週間保存した後（経時後のパーティクル数）の液中のパーティクル数を、リオン社製、パーティクルカウンターにてカウントした。（経時後のパーティクル数）－（パーティクル初期値）で計算されるパーティクル増加数を評価した。尚、パーティクルは、レジスト液1ml中の $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数をカウントした。

40

【0094】

<保護膜形成組成物の塗布性試験>

スピンコーターによりシリコン基板上に反射防止膜（ARC29A、ブリュウサイエンス社製）を膜厚 720\AA で均一に塗布し、 205°C 、60秒間乾燥を行った。次に、下記表2に示す各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターにより塗布し、ウ

50

エハ－を115℃で60秒間加熱乾燥して0.25μmのレジスト膜を形成させた。続いて、上記レジスト膜上に表2に示す保護膜形成組成物をスピナーにより塗布し、ウェハ－を115℃60秒加熱乾燥して0.05μmの保護膜を形成させた。この時にレジスト膜上に形成された保護膜の塗布ムラを観察し、塗布ムラ無く均一に塗布されているものを○、若干の塗布ムラが見られるものを△、塗布ムラの発生が酷いものを×とした。

<下層レジストの感度評価>

スピナーによりシリコン基板上に反射防止膜（ARC29A、ブリューワサイエンス社製）を膜厚720オングストロームで均一に塗布し、205℃、60秒間乾燥を行った。次に、下記表2に示す各ポジ型レジスト組成物をスピナーにより塗布し、ウェハ－を115℃で60秒間加熱乾燥して0.25μmのレジスト膜を形成させた。続いて、上記レジスト膜上に表2に示す保護膜形成組成物をスピナーにより塗布し、ウェハ－を115℃60秒加熱乾燥して0.05μmのトップコート層を形成させた。続いて、液浸用露光・溶解挙動解析装置MODEL IMES-5500（リソテックジャパン製）を用いて上記レジスト膜を193nm露光による液浸感度を評価した。

ここでいう感度とは、露光後のウェハ－を120℃で90秒間加熱乾燥した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で30秒間現像を行い、純水で30秒間リンスし乾燥させた後に膜厚測定を行った場合、膜厚がゼロになる最小の露光量を指す。

【0095】

【表 2】
表2

	保護膜	レジスト組成物	パーテイクル増加数	塗布ムラ	レジスト感度 (mJ/cm ²)		保護膜	レジスト組成物	パーテイクル増加数	塗布ムラ	レジスト感度 (mJ/cm ²)
実施例 1	TC-1	PR-1	20	○	15	実施例 37	TC-10	PR-1	<5	○	8
実施例 2		PR-2		△	13	実施例 38		PR-2		○	7
実施例 3		PR-3		△	12	実施例 39		PR-3		○	7
実施例 4		PR-4		○	14	実施例 40		PR-4		○	8
実施例 5	TC-2	PR-1	15	○	12	実施例 41	TC-11	PR-1	<5	○	10
実施例 6		PR-2		○	10	実施例 42		PR-2		○	8
実施例 7		PR-3		△	10	実施例 43		PR-3		○	7
実施例 8		PR-4		○	11	実施例 44		PR-4		○	10
実施例 9	TC-3	PR-1	10	△	9	実施例 45	TC-12	PR-1	<5	○	10
実施例 10		PR-2		○	8	実施例 46		PR-2		○	8
実施例 11		PR-3		○	8	実施例 47		PR-3		○	8
実施例 12		PR-4		○	9	実施例 48		PR-4		○	11
実施例 13	TC-4	PR-1	<5	○	8	実施例 49	TC-13	PR-1	<5	○	8
実施例 14		PR-2		○	7	実施例 50		PR-2		○	8
実施例 15		PR-3		○	7	実施例 51		PR-3		○	7
実施例 16		PR-4		○	8	実施例 52		PR-4		○	9
実施例 17	TC-5	PR-1	25	△	15	実施例 53	TC-14	PR-1	<5	○	8
実施例 18		PR-2		○	12	実施例 54		PR-2		○	8
実施例 19		PR-3		○	12	実施例 55		PR-3		○	7
実施例 20		PR-4		△	11	実施例 56		PR-4		○	9
実施例 21	TC-6	PR-1	<5	○	10	実施例 57	TC-15	PR-1	<5	○	8
実施例 22		PR-2		○	8	実施例 58		PR-2		○	7
実施例 23		PR-3		○	8	実施例 59		PR-3		○	6
実施例 24		PR-4		○	9	実施例 60		PR-4		○	8
実施例 25	TC-7	PR-1	<5	○	8	比較例 1	TC-16	PR-1	240	×	32
実施例 26		PR-2		○	7	比較例 2		PR-2		×	30
実施例 27		PR-3		○	7	比較例 3		PR-3		×	28
実施例 28		PR-4		△	8	比較例 4		PR-4		×	30
実施例 29	TC-8	PR-1	<5	○	7	比較例 5	TC-17	PR-1	30	×	25
実施例 30		PR-2		○	6	比較例 6		PR-2		△	22
実施例 31		PR-3		○	7	比較例 7		PR-3		△	24
実施例 32		PR-4		○	7	比較例 8		PR-4		×	22
実施例 33	TC-9	PR-1	<5	○	8						
実施例 34		PR-2		○	7						
実施例 35		PR-3		○	7						
実施例 36		PR-4		○	8						

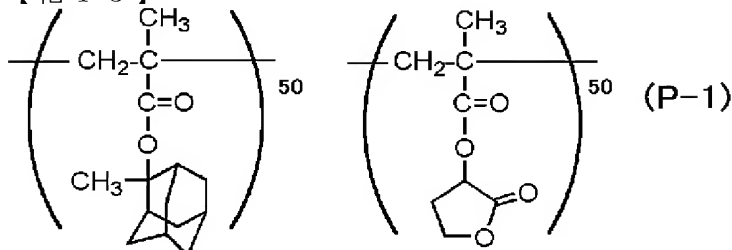
【0096】

表 2 における略号は次の通りである。

PR1：特開 2000-275845 号公報の実施例 1 に記載のレジスト組成物、すなわち、下記樹脂 P-1（重量平均分子量約 1 万）10 部、酸発生剤（トリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート（みどり化学社製"TPS-109"））0.2 部、塩基性化合物（2,6-ジイソプロピルアニリン）0.015 部、溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 47.5 部と γ-ブチロラクトン 2.5 部）を含有するレジスト組成物。

【0097】

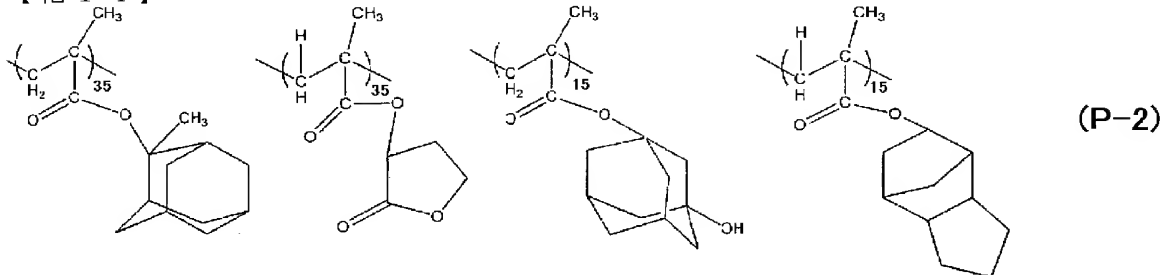
【化 13】



【 0 0 9 8 】

PR 2 : 特開 2 0 0 3 - 1 6 7 3 4 7 号公報の実施例 1 に記載のレジスト組成物、すなわち下記樹脂 P - 2 (重量平均分子量 1 万) 1 0 0 質量部、酸発生剤成分 (トリフェニルスルホニムノナフルオロブタンスルホネート) 2 質量部、塩基性化合物 (トリエタノールアミン) 0 . 2 質量部、有機溶媒 (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7 5 0 質量部・γ - ブチロラクトン 3 0 質量部) を含有するレジスト組成物。

【 化 1 4 】



10

【 0 0 9 9 】

PR 3 : 特開 2 0 0 2 - 1 2 6 2 2 号公報実施例 1 に記載のレジスト組成物すなわち下記樹脂 P - 3 8 0 重量部、酸発生剤 (PAG 1) 1 重量部、塩基性化合物 (TBA : トリブチルアミン) 0 . 0 7 8 重量部、溶剤 (PGMEA : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート) 4 8 0 重量部を含有するレジスト組成物。

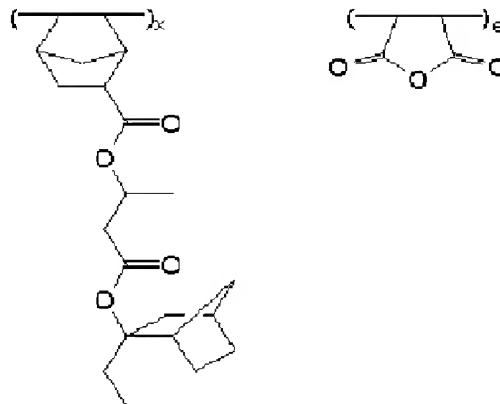
20

【 0 1 0 0 】

【 化 1 5 】

(P-3)

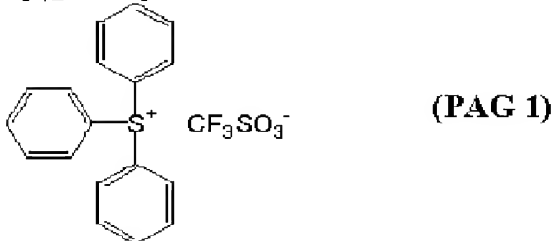
($x=0.50$, $e=0.50$, $M_w=12,200$)



30

【 0 1 0 1 】

【 化 1 6 】



40

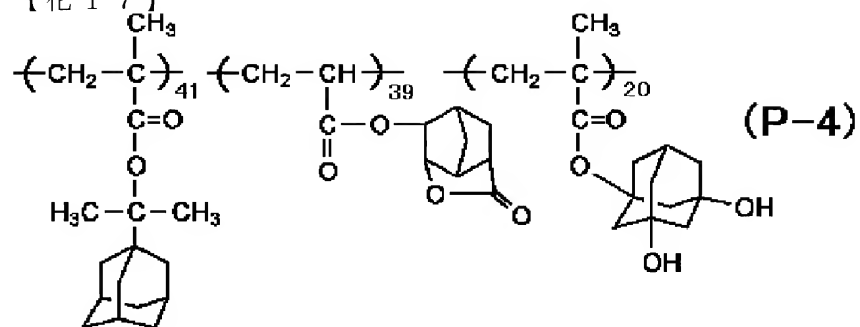
【 0 1 0 2 】

PR 4 : 特開 2 0 0 3 - 1 7 7 5 3 8 号公報の実施例 1 に記載のレジスト組成物、すなわち、下記樹脂 P - 4 (重量平均分子量 10600) 2 g、酸発生剤 (PAG 2) 3 8 m g、塩基性化合物 (1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン (DBN)) 4 m g、界面活性剤 (メガファック F 1 7 6 (大日本インキ (株) 製)) 1 0 g、溶剤 (プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) / 乳酸エチル = 7 0 / 3 0、固形分濃度 1 4 重量%) を含有するレジスト組成物。

50

【 0 1 0 3 】

【 化 1 7 】



10

【 0 1 0 4 】

【 化 1 8 】



【 0 1 0 5 】

表 2 に示したように、本発明の保護膜形成組成物は、塗布性が改良されており、経時保存後のパーティクル発生数が抑えられていることがわかる。さらには、下層のレジスト組成物の感度についても改良されいることがわかる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 稲部 陽樹
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 漢那 慎一
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 神田 博美
静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AB17 AC04 AC08 DA02
5F046 AA28 NA19